

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121407

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/10  
C08L 33/04  
C08L 33/14  
C08L 71/00  
C08L 71/02  
G03F 7/012  
G03F 7/038  
G03F 7/075

(21)Application number : 2000-316791

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.2000

(72)Inventor : TSURUOKA KAORU  
WATABE TAKASHI  
KASHIWAME KIYOTERU

## (54) CURING COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition capable of forming a cured product which is excellent in softness and exhibits excellent weather resistance even after outdoor exposure for a long period.

SOLUTION: The curing composition comprises a polymer (A) having groups of formula (1):  $\text{SiXaR1}(3-a)$  [wherein, R1 is a monovalent organic group; X is hydroxy or a hydrolyzable group; and (a) is 1-3], and a polymer (B) containing a polymer unit of a (meth)acrylic acid alkyl ester monomer and having photocurable functional groups.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-121407  
(P2002-121407A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>8</sup> (参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	2 H 0 2 5
33/04		33/04	4 J 0 0 2
33/14		33/14	
71/00		71/00	Z
71/02		71/02	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-316791(P2000-316791)

(22)出願日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 鶴岡 薫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 柔軟性に優れた硬化物を形成可能であり、その硬化物が長期間に亘る屋外暴露によっても優れた耐候性を発揮する硬化性組成物を提供すること。

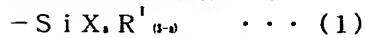
【解決手段】 式(1)の基を有する重合体(A)と、  
 $-SiX_aR^{1-a}$  (1)

[式中、 $R^1$ は1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3。]

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含み、かつ光硬化性官能基を有する重合体(B)と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(A)と、



【式中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数をそれぞれ示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、R<sup>1</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含み、かつ光硬化性官能基を有する重合体(B)と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記重合体(A)が、前記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が、アルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と、を含むことを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 前記光硬化性官能基が、不飽和基およびアジド基からなる群より選ばれる基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、より詳しくは、シーラントや接着剤等の主成分として好適な湿分硬化型の硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アルコキシシリル基等の反応性ケイ素基を有する重合体は、湿分存在下において硬化可能であるために、シーラント、弾性接着剤等の主剤として用いられている。なかでも、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(以下、「湿分硬化型オキシアルキレン重合体」という。)は、反応性ケイ素基が未反応の状態では室温で比較的低粘度な液状であり、反応後は弾力性に富んだ硬化物となることから、上記の用途に特に適している。

【0003】しかし、このような湿分硬化型オキシアルキレン重合体を、例えばシーラントに適用した場合、屋外での曝露条件下において硬化物表面にクラックが生じることがあり、耐候性の向上が求められている。

【0004】湿分硬化型オキシアルキレン重合体を含む組成物の耐候性を向上させる方法としては、例えば、特開昭59-78223号公報、特開昭59-122541号公報、特開昭60-31556号公報、特開昭63

-112642号公報、特開平6-172631号公報、国際公開公報98/47937号等に開示された方法が知られている。これらの公報によれば、湿分硬化型オキシアルキレン重合体に、反応性ケイ素基を有する

(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体(以下、「湿分硬化型アクリル重合体」という。)を含有させることにより耐候性が向上するとされている。

【0005】上記公報に開示の方法においては、湿分硬化型アクリル重合体は、湿分硬化型オキシアルキレン重合体と同様の反応性ケイ素基を有しているために、湿分硬化型オキシアルキレン重合体が加水分解によってシロキサン結合を形成して架橋する際に、湿分硬化型アクリル重合体もまた同じく架橋反応を起こし、両者が1つのマトリックスを形成する。

【0006】一方、特開昭55-36241号公報、特開昭57-190044号公報、特開平3-160053号公報、特開平5-65400号公報、特開平5-70531号公報、特開平7-196909号公報、特開平8-269315号公報、特開平8-41356号公報には、湿分硬化型オキシアルキレン重合体に光硬化性化合物を含有させた組成物が開示されており、硬化物の表面タックが抑えられ、耐候性も改善することができること記載されている。また、光硬化性化合物としては、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート等の多官能アクリレートが例示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、湿分硬化型オキシアルキレン重合体に湿分硬化型アクリル重合体を含有させる上記の方法においては、硬化物のモジュラス(弾性率)と耐候性のバランスをとることが困難であるという問題があった。すなわち、優れた耐候性を得ることを目的として、湿分硬化型オキシアルキレン重合体および/または湿分硬化型アクリル重合体の反応性ケイ素基の数を増加させ硬化後の網目構造を密にした場合は、得られる硬化物のモジュラスが上昇するためにシーラントや弾性接着剤等の用途には不適となり、逆に、シーラントや弾性接着剤の用途に適したモジュラスに調整した場合においては、耐候性が不十分となっていた。また、湿分硬化型オキシアルキレン重合体と光硬化性化合物とからなる上記組成物は、硬化物の耐候性の向上の度合いが不十分であるという問題があった。

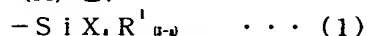
【0008】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、柔軟性に優れた硬化物を形成可能であり、その硬化物が長期間に亘る屋外曝露によっても優れた耐候性を発揮する硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目

的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、反応性ケイ素基を有する重合体と、光硬化性官能基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体とを含む硬化性組成物が、柔軟性に優れた硬化物を形成可能であり、その硬化物が長期間に亘る屋外暴露によっても優れた耐候性を発揮することを見出し、本発明を完成させた。

【0010】すなわち、本発明の硬化性組成物は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(A)と、



[式中、 $\text{R}^1$ は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数をそれぞれ示す。ただし、 $\text{R}^1$ が複数個存在するときは、 $\text{R}^1$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含み、かつ光硬化性官能基を有する重合体(B)とを含むことを特徴とする。

【0011】本発明においては、前記重合体(A)が、前記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であることが好ましい。また、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とを含むことが好ましい。本発明においては、さらに、前記光硬化性官能基が、不飽和基およびアジド基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

【0013】まず、本発明における上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(A)(以下、単に「重合体(A)」という。)について説明する。重合体(A)における反応性ケイ素基は加水分解性基を有しているが、本発明において加水分解性基とは、加水分解反応を受けて水酸基を生じうる基を意味する。当該加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、カルバモイル基、メルカプト基を挙げることができる。

【0014】上記ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましく、アルコキシ基としては炭素数1~6のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の炭素数は1~4であることがより好ましく、このような基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基が挙げられ、アルケニルオキシ基としては、例えば、プロペノキシ基が挙げられる。アミノ基としては、N-置換アミノ基が好ましく、N、N-ジメチルアミノ基等のよ

うなN、N-ジアルキルアミノ基がより好ましい。カルバモイル基としては、N-メチルカルバモイル基等のようなN-置換カルバモイル基が好ましい。また、ケトキシメート基としては、例えば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基が挙げられる。

【0015】本発明においては、反応性ケイ素基は重合体(A)の架橋に用いられるために、反応性ケイ素基中の加水分解性基の反応性は穏やかであることが好ましく、また、加水分解反応の結果脱離する分子は、重合体(A)分子に閉じ込められることなく空気中へ拡散可能な、揮発性の低分子であることが好ましい。このような観点から、本発明においては、加水分解性基はアルコキシ基であることが好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

【0016】反応性ケイ素基は以上説明した加水分解性基または水酸基を1~3個有しており、これらの基の総数が1または2個である場合は、反応性ケイ素基におけるケイ素原子には2または1個の $\text{R}^1$ が結合している。この $\text{R}^1$ は炭素数1~20の1価の有機基であり、当該有機基は置換基を有していても有していなくてもよいが、本発明においては置換基を有していないことが好ましい。 $\text{R}^1$ の炭素数が20を超す場合は、反応性ケイ素基に嵩高い有機基が存在することになるため、上記説明した反応性ケイ素基中の加水分解性基または水酸基の反応性が不十分となる。本発明においては、 $\text{R}^1$ の炭素数は1~16であることが好ましく、1~8であることがより好ましい。

【0017】 $\text{R}^1$ が置換基を有しない1価の有機基である場合、当該有機基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有していてもよい。このような有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、このようなアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。また、 $\text{R}^1$ が置換基を有する1価の有機基である場合、当該置換基の種類は特に制限されない。

【0018】反応性ケイ素基において、Xで表される基または有機基 $\text{R}^1$ が複数存在する場合は、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。また、重合体(A)の架橋を促進させるという観点から、Xの個数(一般式(1)におけるa)は2または3であることが好ましい。また、上記のように $\text{R}^1$ としては嵩高くない基が好ましく、加水分解性基としてはメトキシ基が好ましいことから、本発明においては、反応性ケイ素基として、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

【0019】本発明における重合体(A)は上述した反応性ケイ素基を一分子当たり1以上有していればよく、その存在部位は重合体(A)の末端、側鎖、または末端

10

20

30

40

50

と側鎖の両方であってもよい。重合体(A)としては、例えば、その主鎖がオキシアルキレン重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリウレタンであるものが挙げられ、これらは直鎖状構造を有していても分岐状構造を有していてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【0020】本発明における重合体(A)は、室温で流動性を有していることが好ましく、その場合25℃の粘度が50Pa・s以下であることが好ましい。また、重合体(A)の平均分子量(硬化前の平均分子量)は、数平均分子量(Mn)として1000~100000であることが好ましい。なお、本発明において重合体のMnを表すときは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算のMnを用いるものとする。

【0021】本発明の硬化性組成物はシーラントや弾性接着剤として用いられるために、重合体(A)は硬化後柔軟であることが好ましい。したがって、重合体(A)の主鎖がポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタンである場合は、その単量体単位は脂肪族系または脂環式系であることが好ましい。また、重合体(A)の主鎖がポリオレフィンである場合は、炭素数2~10のオレフィンの重合体または共重合体であることが好ましい。本発明においては、硬化前の流動性および硬化後の柔軟性・接着性が特に優れることから、重合体(A)の主鎖はオキシアルキレン重合体であることが好ましい。すなわち、重合体(A)は上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であることが好ましい。

【0022】本発明における重合体(A)が上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(湿分硬化型オキシアルキレン重合体)である場合に関して、以下に詳しく述べる。重合体(A)が湿分硬化型オキシアルキレン重合体である場合、当該重合体(A)の主鎖は、繰返し単位としてオキシアルキレンを有する重合体であればよく、オキシアルキレンは1種のみからなるものであっても、2種以上からなるものであってもよい。特に、繰返し単位が2種以上のオキシアルキレンからなる場合は、それぞれのオキシアルキレンがランダムに連結してオキシアルキレンのランダム重合体を形成していても、同一種類のオキシアルキレンがブロック状にまとまって連結してブロック共重合体を形成していてもよい。

【0023】さらに、オキシアルキレン重合体は、繰返し単位としてのオキシアルキレン以外の化学構造を分子中に有していてもよい。後述するように、オキシアルキレン重合体は開始剤(イニシエーター)に環状エーテルを反応させて合成することが一般的であるから、開始剤由来の官能基を分子中に有していてもよい。また、オキシアルキレン重合体は含有する水酸基を他の官能基と

反応させて高分子量化することがあるために、水酸基と他の官能基が反応して生じた結合(例えば、ウレタン結合等)を分子中に有していてもよい。

【0024】湿分硬化型オキシアルキレン重合体は、官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部または全部と、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体としては、水酸基、不飽和基、イソシアネート基を官能基として有したオキシアルキレン重合体が挙げられる。官能基の種類はこれらに限られず、反応性ケイ素基を有する化合物と反応して、オキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基を導入可能な官能基であればいずれも使用可能である。オキシアルキレン重合体における上記の官能基の数や位置も特に限定されず、1種または2種以上の官能基がオキシアルキレン重合体の末端および/または側鎖に結合したものが利用可能である。

【0025】本発明においては、反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体として、水酸基を末端に有するオキシアルキレン重合体(以下、「水酸基末端オキシアルキレン重合体」という。)を用いることが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、1価または多価アルコールや1価または多価カルボン酸等の活性水素含有化合物を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環重合させて得ることができる。この場合において、重合触媒として、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒を用いることができる。

【0026】上記の開始剤としては活性水素を2~8個有する多価活性水素含有化合物を用いることが好ましく、活性水素を2~6個有する多価活性水素含有化合物を用いることがより好ましい。硬化後の柔軟性と接着性に優れる硬化性組成物が得られることから、本発明においては、活性水素の数は2または3個であることがさらに好ましい。また、多価活性水素含有化合物としては多価アルコールが好ましい。

【0027】水酸基末端オキシアルキレン重合体の重合触媒としてアルカリ金属触媒を用いた場合は、比較的低分子量の重合体を得られるので、当該重合体の末端水酸基をナトリウムアルコキシド等とし、塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることによって多量化して高分子量化することができる(特開昭62-240320号公報)。一方、重合触媒として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いた場合は、高分子量かつ狭分子量分布の重合体を得ることができる(特開平3-72527号公報)。

【0028】本発明において、水酸基末端オキシアルキレン重合体を得るために用いる重合触媒は、複合金属シアン化物錯体触媒であることが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0029】水酸基末端オキシアルキレン重合体としては、2～6価のポリオキシプロピレンポリオールが好ましく、なかでもポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、分子量や化学構造が異なる2種以上の混合物であってもよく、このような混合物を用いることにより、硬化後の物性の調整や硬化特性の調整が可能となる。

【0030】以上説明した水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いることにより、例えば、以下の（I）～（IV）の方法により反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。

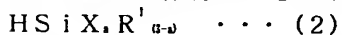
（I）水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とヒドロシリル化合物を反応させる方法。

（II）水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させる方法。

（III）水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換した後、当該イソシアネート基と活性水素含有ケイ素化合物を反応させる方法。

（VI）水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させる方法。

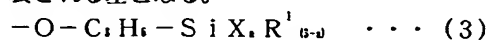
【0031】（I）の方法においては、例えば、上述の方法により得られた水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基に、水酸基と反応性の官能基と不飽和基とを有する化合物を反応させて、まず、オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する。次いで、末端に不飽和基が導入されたオキシアルキレン重合体に、例えば、下記一般式（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応（ヒドロシリル化反応）させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式（1）で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



【式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。】

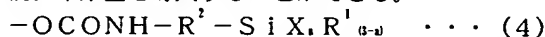
【0032】上記不飽和基としては、アルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。また、水酸基と反応性の官能基としては、ハロゲン原子、

カルボキシル基（または、ハロホルミル基）、イソシアネート基等が挙げられ、これらの官能基が末端水酸基と反応することにより、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合が形成される。例えば、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式（3）で表される基となる。



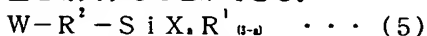
【式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。】

【0033】（II）の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させることにより、下記一般式（4）に示されるように、ウレタン結合を介してオキシアルキレン重合体の末端に一般式（1）で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

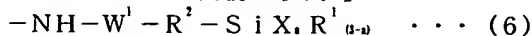


【式中、 $\text{R}^2$ は炭素数1～20の2価炭化水素基を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。】

【0034】（III）の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とポリイソシアネート化合物とを、イソシアネート当量数が水酸基当量数より大きくなる条件で反応させて、まず、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換する。次に、末端がイソシアネート基となったオキシアルキレン重合体と、例えば、下記一般式（5）で表される活性水素含有ケイ素化合物を反応させることにより、下記一般式（6）に示されるようにオキシアルキレン重合体の末端に一般式（1）で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



【式中、 $\text{W}$ は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、第1級アミノ基、第2級アミノ基からなる群より選ばれる活性水素含有基を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。】



【式中、 $\text{W}^1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONW}^2-$ からなる群より選ばれる2価の基を示す。ただし、 $\text{W}^2$ は1価の有機基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。】

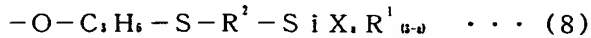
【0035】（VI）の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いて上記（I）に記載の方法により、まずオキシアルキレン重合体の末端を不飽和基に変換する。次いで、末端が不飽和基となったオキシアルキレン重合体と下記一般式（7）で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式（1）で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。〕

〔V I〕の方法において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式

(7)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式(8)で表される基となる。



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は、前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ と同義である。〕

〔0036〕上記(I)の方法は、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基にした後、当該不飽和基を変換させる方法であるが、この方法の変形態様として以下の方法が可能である。

〔0037〕すなわち、開始剤の存在下、環状エーテルを開環重合させて水酸基末端オキシアルキレン重合体を得る場合において、環状エーテルとして、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート等の不飽和基含有モノエポキシサイドを併用することにより、水酸基末端オキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和結合を導入することができる(特開平3-79627号公報)。

〔0038〕この水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を上記(I)の方法と同様にして不飽和基に変換することにより、末端および側鎖に不飽和基を有したオキシアルキレン重合体を得られるので、当該重合体における不飽和基を上記(I)と同様の方法により変換して、末端および側鎖に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。

〔0039〕上記(I)の変形態様としてさらに、以下の方法も可能である。すなわち、オキシアルキレン重合体を得る場合の開始剤である活性水素含有化合物として、例えば、アリルアルコールのような活性水素含有基と不飽和基とを有した化合物を用いることにより、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオール等のような、不飽和基と末端水酸基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。当該重合体の末端水酸基を上記

(I)と同様の方法により不飽和基に変換して、オキシアルキレン重合体の官能基を全て不飽和基とした後に、さらに上記(I)と同様の方法により、オキシアルキレン重合体に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

〔0040〕以上説明した方法により得ることのできる、湿分硬化型オキシアルキレン重合体は、重合体

(B)と共に硬化性組成物を形成する。この硬化性組成物は、後述するようにシーラントや弾性接着剤の原料として使用することが可能である。このような用途においては、硬化性組成物が硬化する前に被着体に塗布しなけ

ればならないため、適度な作業性が必要であり、そのためには室温における粘度が低いことが好ましい。また、硬化後は、シーラントや弾性接着剤として適度な破断応力および破断伸度を有することが好ましい。

〔0041〕したがって、本発明においては、作業性の観点から湿分硬化型オキシアルキレン重合体の粘度は、25℃において20Pa・s以下であることが好ましい。湿分硬化型オキシアルキレン重合体の粘度が20Pa・sを越す場合は、得られる硬化性組成物の作業性の悪くなる傾向にある。

〔0042〕また、硬化物の破断応力および破断伸度の観点から、湿分硬化型オキシアルキレン重合体の $M_n$ (硬化前の $M_n$ )は、5000~50000であることが好ましく、8000~25000であることがより好ましい。湿分硬化型オキシアルキレン重合体の $M_n$ が50000を越す場合は、例えば、得られる硬化性組成物をシーラントや弾性接着剤として使用する場合において、押し出し性等の作業性が低下する傾向にある。一方、湿分硬化型オキシアルキレン重合体の $M_n$ が5000未満である場合は、組成物の硬化性が劣る傾向にある。

〔0043〕また、湿分硬化型オキシアルキレン重合体の分子量分布は、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )で表すことができ、その値は本発明において1.0~1.7であることが好ましい。湿分硬化型オキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ は、1.0~1.6であることがより好ましく、1.0~1.5であることがさらに好ましい。なお、本発明において、 $M_w/M_n$ は、GPCによりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算の $M_w$ (重量平均分子量)を、同様の条件で測定される $M_n$ (数平均分子量)で除した値(硬化性重合体に関しては硬化前の値)である。

〔0044〕 $M_w/M_n$ が1.7を越す場合は、得られる硬化性組成物の硬化速度が低下する傾向にある。これは、湿分硬化型オキシアルキレン重合体はその分子量が小さい場合は硬化速度が遅くなることに基くものである。すなわち、平均分子量が同じ湿分硬化型オキシアルキレン重合体であって、 $M_w/M_n$ が1.0~1.7のものとは $M_w/M_n$ が1.7を越すものを比較した場合、 $M_w/M_n$ が1.7を越すものは分子量分布が広いため低分子量成分の含有量が多く、そのために硬化速度が低下する傾向にある。 $M_w/M_n$ の値が1.0~1.7である分子量分布の狭い湿分硬化型オキシアルキレン重合体は、例えば、環状エーテル開環重合触媒として、上述した複合金属シアン化物錯体を用いることにより得ることができる。

〔0045〕次に、本発明における、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含み、かつ光硬化性官能基を有する重合体(B)(以下、単に「重合体

(B) 1 という。) に関して説明する。本発明において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含む重合体とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを重合してなる繰返し単位を有する重合体を意味し、当該重合体は、通常、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする不飽和基含有単量体を重合することにより得ることができる。また、不飽和基含有単量体とは、不飽和結合(好ましくは、炭素-炭素二重結合)を有する化合物であって重合体を形成する化合物をいい、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルをいう。

【0046】本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、下記一般式(9)で表すことができる。



【式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^4$ はアルキル基を示す。】

一般式(9)における $\text{R}^4$ はアルキル基であるが、本発明においてはアラルキル基、シクロアルキルアルキル基等のように、アルキル基の水素原子の少なくとも一つが環状炭化水素基等の炭化水素基で置換されたような置換アルキル基もアルキル基に含むものとする。また、アルキル基の炭素数は特に制限されない。

【0047】本発明における重合体(B)は、上記一般式(9)で表されるような(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体1種または2種以上からなる繰返し単位を有するものであっても、上記一般式(9)で表されるような(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体1種または2種以上と、当該単量体以外の不飽和基含有単量体1種または2種以上とからなる繰返し単位を有するものであってもよく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位を含む限りにおいては、重合体(B)中の繰返し単位の種類や数は制限されない。また、全単量体中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の割合は50質量%を超えることが好ましく、70質量%以上が好ましい。

【0048】本発明においては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位が、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含むことが好ましい。すなわち、重合体(B)は、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位の両方を有していることが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としてこのような組み合わせを用いることにより、重合体(B)の重合体(A)に対する相溶性が向上し、そのために得られる

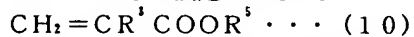
硬化性組成物の硬化後の強度等の特性が向上する傾向にある。アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルキル基の炭素数が10~30の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がより好ましく、アルキル基の炭素数が10~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がさらに好ましい。

【0049】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

【0050】アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸エイコサニル、(メタ)アクリル酸ドコサニル、(メタ)アクリル酸ヘキサコサニルが挙げられる。

【0051】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とアルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とを併用する場合において、その比は特に制限されないが、前者/後者は質量比で95/5~40/60であることが好ましく、95/5~40/60であることがより好ましい。

【0052】本発明における重合体(B)は、上述したように(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位の他に、当該単量体以外の不飽和基含有単量体の重合単位を含んでもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体以外の不飽和基含有単量体としては、以下の一般式(10)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



【式中、 $\text{R}^5$ は、アルキル基を除く1価の有機基または水素原子を示す。 $\text{R}^1$ は前記 $\text{R}^1$ と同義である。】

【0053】一般式(10)におけるアルキル基を除く1価の有機基とは、一般式(9)において定義されるアルキル基を除く1価の有機基をいう。このような1価の有機基としては、炭化水素基以外の置換基(例えば、ハロゲン原子、水酸基、イソシアネート基、フェノキシ基、フルフリル基、反応性ケイ素基等)を有するアルキル基、グリシジル基、ポリアルキレングリコールを含む1価の基等が挙げられる。一般式(10)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；イソシアネートエチル(メタ)アクリレ

ート等のイソシアネートアルキル(メタ)アクリレート; 2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート; フルフルリル(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフルリル(メタ)アクリレート等の(水添)フルフルリル基を有する(メタ)アクリレート;  $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシシラン; グリシジル(メタ)アクリレート; メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキシドモノオールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0054】(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と併用可能な不飽和基含有単量体としては、上記一般式(10)で表されるもの以外にも以下に例示したような化合物を用いることができる。すなわち、N, N-ジメチルアクリルアミド等のN-置換またはN, N-置換(メタ)アクリルアミド; ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、メタリルグリシジリエーテル等の不飽和グリシジリエーテル; クロトン酸グリシジル、桂皮酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル; 不飽和ジカルボン酸のモノアルキルモノグリシジルエステルもしくはジグリシジルエステル; スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系単量体; アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体; ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのジエン系単量体; オレフィン; ハロゲン化オレフィン; 不飽和エステル; ビニルエーテル等を用いることができる。

【0055】本発明における重合体(B)は、上述した不飽和基含有単量体の重合単位を含み、さらに、分子中に光硬化性官能基を有している。ここで、光硬化性官能基とは、紫外線、可視光、赤外線等の太陽光に含まれる光により、重合体(B)の架橋もしくは重合が可能な官能基をいう。重合体(B)は、このような光官能基を1分子中少なくとも1つ有しており、光硬化性官能基は重合体(B)の分子側鎖、分子末端、または側鎖と末端の両方に存在する。なお、重合体(B)1分子につき光硬化性官能基が複数個存在するときは、その種類はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0056】上記光硬化性官能基は、不飽和基およびアジド基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。ここで不飽和基とは炭素-炭素不飽和結合を有する基をいい、アジド基とはアジド( $-N_3$ )を含む基をいう。不飽和基としては、例えば、シンナモイル基等の光二量化が可能な基(以下、「光二量化基」という。)や、アルケニル基、(メタ)アクリロイル基等の光重合が可能な基(以下、「光重合性基」という。)が挙げられる。アジド基としては、アジドベンザル基、アジドフェニル

基が挙げられる。本発明においては、光硬化性官能基としては、シンナモイル基、(メタ)アクリロイル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

【0057】本発明における重合体(B)は、例えば以下の(i)または(ii)の方法により製造することができる。なお、下記(i)、(ii)の方法は組み合わせて行ってもよい。

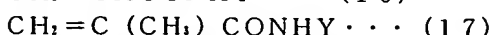
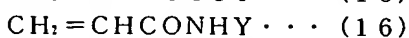
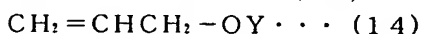
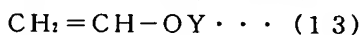
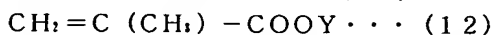
(i) 光硬化性官能基を有する不飽和基含有単量体(以下、「単量体1」という。)を、本発明における不飽和基含有単量体の一部として用いて重合する方法。

(ii) 光硬化性官能基以外の官能基を有する不飽和基含有単量体(以下、「単量体2」という。)を本発明における不飽和基含有単量体の一部として用いて重合して、当該官能基に反応性の官能基と上記の光硬化性官能基とを有する化合物(以下、「化合物2」という。)を反応させる方法。

【0058】上記(i)の方法で用いられる単量体1における、重合性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基等が好ましく、光硬化性官能基としては、シンナモイル基を含有する基が好ましい。単量体1の具体例としては、アリルアルコールのケイ皮酸エステル、アリルアルコール-アルキレンオキシド付加物のケイ皮酸エステル、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)のケイ皮酸エステル、アリルシンナメートなどが挙げられる。

【0059】上記(ii)の方法で用いられる単量体2における、重合性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基等が好ましく、光硬化性官能基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、イソシアネート基、エポキシ基等が好ましい。

【0060】単量体2としては、下記一般式(11)で表されるアクリル酸エステル、下記一般式(12)で表されるメタクリル酸エステル、下記一般式(13)で表されるビニルエーテル、下記一般式(14)で表されるアリルエーテル、下記一般式(15)で表されるカルボン酸ビニルエステル、下記一般式(16)で表されるアクリルアミド、下記一般式(17)で表されるメタクリルアミド等が好ましい。

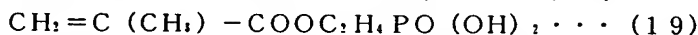
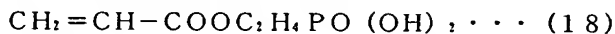


[式中、Yは、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、イソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる基を含む1価の基を示す。]

【0061】単量体2の具体例としては、(メタ)アク

リル酸、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、(メタ)アクリル酸(2-イソシアネートエチル)、(メタ)アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、(メタ)アクリル酸(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)、(2-ヒドロキシエチル)アリルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エステル、フタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0062】さらに、重合性不飽和基と活性水素含有基とを有する化合物(以下、「化合物3」という。)と、ジイソシアネートとのモル比1:1の付加体(以下、この\*



【0064】以上説明した単量体2を本発明における不飽和基含有単量体の一部として用いて重合することにより、側鎖に光硬化性官能基以外の官能基を有する重合体を得ることができる。このようにして得られた重合体の側鎖を化合物2と反応させることにより、光硬化性官能基を有する重合体(B)を得ることができる。

【0065】側鎖の光硬化性官能基以外の官能基が、水酸基、アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基である場合は、化合物2としてイソシアネート基と光硬化性官能基とを有する化合物を用いることにより、それぞれ、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合およびアミド結合を介して光硬化性官能基が導入される。これとは逆に、側鎖の官能基がイソシアネート基である場合は、水酸基、アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基からなる群より選ばれる官能基と光硬化性官能基とを有する化合物を化合物2として用いることにより、上記と同様の基を介して光硬化性官能基が導入される。これらの他、側鎖の官能基と化合物2の官能基の組み合わせには、水酸基とカルボキシル基(ハロホルミル基であってもよい)、アミノ基とカルボキシル基、アミノ基とエポキシ基等が挙げられる。

【0066】本発明においては、側鎖に水酸基を有する重合体と、イソシアネート基と光硬化性官能基とを有する化合物とを反応させることにより重合体(B)を得ることが好ましい。側鎖に水酸基を有する重合体は、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを単量体2として用いることにより得ることができる。また、イソシアネート基と光硬化性官能基とを有する化合物としては、(メタ)アクリル酸(2-イソシアネートエチル)や上記化合物4が挙げられる。

【0067】本発明における重合体(B)は、上述した不飽和基含有単量体を、例えば、ラジカル重合、アニオ

\*付加体を「化合物4」という。)も単量体2として用いることができる。化合物3における重合性不飽和基としては(メタ)アクリロイル基が好ましく、活性水素含有基としては水酸基、アミノ基、メルカプト基が好ましい。ジイソシアネートとしては、含有する2つのイソシアネート基の反応性が異なるものが好ましく、このようなものとしてはイソホロンジイソシアネートが挙げられる。化合物4の具体例としては、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートと(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)とのモル比1:1の付加体を挙げることができる。

【0063】本発明においては、下記式(18)、(19)で表されるリン化合物も単量体2として用いることができる。

ン重合、カチオン重合等により重合することにより得ることができる。本発明においては、不飽和基含有単量体はラジカル重合で重合することが好ましく、その形態は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれであってもよい。

【0068】ラジカル重合を実施する場合、通常、上記不飽和基含有単量体にラジカル発生源としてラジカル重合開始剤を添加する。本発明において用いることのできるラジカル重合開始剤としては、パーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒が挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等を例示することができる。なお、放射線や熱により活性化を行う場合は、ラジカル開始剤は必ずしも必要ではない。また、上記反応は20~200℃(好ましくは、50~150℃)で数時間~数十時間行うことが好ましい。なお、ラジカル重合を行う場合、単量体1中の光硬化性官能基は、シンナモイル基等の熱重合性が低い官能基が好ましい。

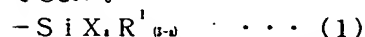
【0069】本発明において重合体(B)をラジカル重合で合成する場合は、分子量制御等の目的で、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類や、α-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0070】重合体(B)は、重合体(B)以外の本発明の硬化性組成物成分の非存在下で重合しても存在下で重合してもよい。重合体(B)以外の硬化性組成物成分の存在下で重合する場合は、重合体(A)の存在下で重

合することが好ましい。重合体(B)を、重合体(A)の存在下で重合することにより、混合の手間を省くことができ、また、重合体(A)中における重合体(B)の分散性を向上させることもできる。また、重合途中に重合体(B)用の不飽和基含有単量体の一部が重合体

(A)にグラフト重合することも考えられ、このような場合は、グラフト重合物が相溶化剤として機能して重合体(B)の分散性がより向上する。

【0071】本発明においては、重合体(B)は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基さらに有していてもよい。



【式中、R'、X、aは、前記R'、X、aと同義である。】

【0072】重合体(B)に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入する方法としては、当該反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いて本発明における不飽和基含有単量体を重合する方法が好ましく、この場合に用いられる連鎖移動剤としては、例えば、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基を有するメルカプタン化合物や、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のジスルフィド結合含有化合物が挙げられる。

【0073】以上説明した重合体(B)の分子量は特に制限されないが、Mnとして、500~100000であることが好ましく、2000~13000であることがより好ましい。重合体(B)のMnが100000を越す場合は、作業性が悪くなる傾向にあり、Mnが500未満である場合は、耐候性が不十分となる傾向にある。

【0074】本発明の硬化性組成物における重合体(A)と重合体(B)との組成比は、重合体(A)100質量部に対し、重合体(B)は1~200質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましい。

【0075】本発明においては、以上説明した重合体(A)と重合体(B)とを組み合わせることにより、柔軟性に優れた硬化物を形成するとともに、その硬化物が長期間に亘る屋外暴露によっても優れた耐候性を発揮する硬化性組成物が提供される。本発明者らはいかなる理論にも制約されることを望むものではないが、このような柔軟性および耐候性が得られる理由は、重合体(A)の硬化反応と重合体(B)の硬化反応が異なることに基づくと考えられる。すなわち、重合体(A)は一般式

(1)で表される反応性ケイ素基を有しているため、湿

分により加水分解および縮合を生じて架橋が生じるのに対し、重合体(B)における光硬化性官能基は光により反応するためこの架橋反応には組み込まれない。したがって、重合体(A)および重合体(B)の両方が硬化した後は、重合体(A)と重合体(B)が相互に侵入して絡み合った2つのマトリックスからなる網目構造(IPN)が形成されると推測され、これにより柔軟性を損なうことなく長期間に亘る耐候性が得られるものと考えられる。

【0076】本発明の硬化性組成物は、重合体(A)および重合体(B)以外にも、充填剤、可塑剤、溶剤、接着性付与剤、脱水剤、老化防止剤、硬化促進剤、チキソ性付与剤等の添加剤成分を含んでもよい。このような添加剤成分を含む硬化性組成物を調整する方法は特に制限されず、硬化性組成物の製造途中または製造後の適当な時期に、添加剤成分を一度に、または何回かに分けて添加すればよい。以下、これらの添加剤成分について説明する。

【0077】まず、本発明の硬化性組成物に用いることのできる充填剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に対して充填剤を添加することができる。充填剤としては、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム；フュームドシリカ；沈降性シリカ；表面シリコン処理シリカ微粉体；無水ケイ酸；含水ケイ酸；カーボンブラック；炭酸マグネシウム；ケイソウ土；焼成クレイ；クレイ；タルク；酸化チタン；ベントナイト；酸化第二鉄；酸化亜鉛；活性亜鉛華；シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等の無機質の中空体；フェノール樹脂バルーン、エポキシ樹脂バルーン、尿素樹脂バルーン、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系樹脂バルーン、ポリアクリロニトリルバルーン等の有機樹脂中空体；樹脂ビーズ、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤；ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤が挙げられる。

【0078】これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では炭酸カルシウムを用いることが好ましく、重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを併用することが特に好ましい。中空体を用いることにより硬化性組成物およびその硬化物を軽量化することができる。また、中空体を用いることにより、組成物の糸引き性を改善して作業性を向上させるこ

とができる。中空体は単独で用いてもよいが、炭酸カルシウム等のその他の充填剤と組み合わせ用いてもよい。本発明における充填剤の使用量は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~1000質量部が好ましく、50~250質量部がより好ましい。

【0079】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる可塑剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のアルコールエステル；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシシクロヘキサノール、2-ジカルボン酸-ジ(2-エチルヘキシル)、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル等のポリエステル系可塑剤；ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテル；ポリオキシプロピレングリコールの水酸基をアルキルエーテルで封止したようなポリエーテル誘導体；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマーが挙げられる。

【0080】上記フタル酸エステル等の比較的低分子の可塑剤は可塑性効果が大きく、組成物の低粘度化に効果があることから最も一般的に用いられる反面、これらの低分子の可塑剤を使用した硬化性組成物の硬化物においては、可塑剤の表面への移行性が高いことから、接着剤として使用する場合は接着性低下が問題となる場合があり、また硬化物表面や硬化物周辺の被着体の汚染を生じたり、硬化物そのものの耐候性にも悪影響を及ぼす場合がある。したがって、このような低分子の可塑剤を用いる場合は、硬化性組成物との相溶性等を考慮して含有量を適宜調整することが好ましい。

【0081】本発明においては、上記に例示した可塑剤のうちMnが1000以上のいわゆる高分子可塑剤を用いることが好ましい。この場合において、高分子可塑剤のみを用いても、高分子可塑剤と低分子の可塑剤とを併用してもよい。高分子可塑剤を用いることにより、硬化物の表面の汚染性や周辺汚染性の低減、硬化物上の塗料の乾燥性の向上、塗料表面の汚染性の低減などの効果が得られ、耐候性の向上にも寄与する。また、4,5-エポキシシクロヘキサノール、2-ジカルボン酸-ジ(2-エチルヘキシル)等のエポキシ可塑剤を、硬化促進剤と

して特に2価スズカルボン酸塩と1級アミンとを組み合わせ使用した場合には、一定条件下に圧縮状態で固定した後、固定を解除したときの戻り割合(圧縮復元率)が大きい硬化物が得られるという効果がある。上記の可塑剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明における充填剤の使用量は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~1000質量部が好ましい。

【0082】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる溶剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。かかる溶剤としては脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルが挙げられる。アルコールを添加することにより、本発明の硬化性組成物の保存安定性が向上する。したがって、硬化性組成物を長期保存する場合等は、アルコールを添加することが好ましい。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等の炭素数1~10のアルキルアルコールが挙げられる。溶剤は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~500質量部添加することが好ましい。

【0083】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる接着性付与剤について説明する。本発明において、接着性を改良する目的で硬化性組成物に接着性付与剤を添加してもよい。接着性付与剤としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、メルカプト基含有シラン、エポキシ基含有シラン、カルボキシル基含有シラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0084】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとしては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0085】メルカプト基含有シランとしては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプト

プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シランとしては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カルボキシル基含有シランとしては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0086】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物、アミノ基含有シランと(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとの反応物、エポキシ基含有シランとメルカプト基含有シランの反応物、メルカプト基含有シラン同士の反応物等が挙げられる。これらの反応物はシランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得ることができる。上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0～30質量部が好ましい。

【0087】本発明においては、接着性付与剤としてエポキシ樹脂を添加することもできる。本発明の硬化性組成物に添加することのできるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジリアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジリスシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等のエポキシ樹脂、エポキシ基を含有するビニル系重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂を添加する場合の使用量は重合体(A)100質量部に対して0～100質量部が好ましい。

【0088】また本発明の硬化性組成物に上記のようなエポキシ樹脂を添加する場合は、エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)をさらに添加することもできる。このような硬化剤としては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール等のアミンまたはそれらの塩またはケチミン化合物等のブロックドアミン; ポリアミド樹脂; イミダゾール化合物; ジシアンジアミド; ミフッ化ホウ素錯化合物; 無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物; フェノキシ樹脂; カルボン酸; アルコール; エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するオキシアレン系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等); 末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体; ケチミン化合物等が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤を使用する場合の使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300質量部が好ましい。

【0089】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる脱水剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加することできる。このような脱水剤としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル; オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル; メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物; 加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。なかでも、価格および効果の点から、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランが特に好ましい。本発明の硬化性組成物に硬化触媒等を添加して防湿容器に充填して用いる一液配合においては、このような脱水剤は特に有効である。本発明における脱水剤の使用量は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1～30質量部とすることが好ましい。

【0090】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる老化防止剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に老化防止剤を添加することができる。老化防止剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シ

アノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の化合物が使用可能である。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のうち2以上を組み合わせ使用することが好ましい。このような使用方法により、それぞれの特徴を生かして全体として老化防止効果を向上させることができる。具体的には、3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、ならびにホスファイト系酸化防止剤から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は、それぞれ、重合体(A)及び重合体(B)の合計100質量部に対してそれぞれ0.1~10質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では老化防止効果が十分に発現せず、10質量部を越える場合は経済的に不利である。

【0091】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる硬化促進剤について説明する。本発明における重合体(A)中の反応性ケイ素基の架橋反応は、反応を促進する化合物が存在しなくとも進行するが、反応性ケイ素基が、例えば、アルコキシシリル基の場合、実用上十分な硬化速度を発現させるためには硬化促進剤を使用することが好ましい。

【0092】硬化促進剤としては、2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズ化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ化合物が挙げられる。

【0093】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としてはフタル酸エステル以外の脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物なども使用できる。また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。

【0094】また、スズ化合物以外に使用できる硬化触媒としては、有機カルボン酸ビスマス塩など2価ビスマ

ス化合物；リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ジ-2-エチルヘキシル等の酸性化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチル-オクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物が挙げられる。2価スズ化合物や2価ビスマス化合物は、1級アミン化合物と併用すると硬化促進効果が向上するので、併用することが好ましい。上記の硬化促進剤は1種または2種以上を組み合わせ使用することも可能である。硬化促進剤を使用する場合の硬化促進剤の添加量は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~10質量部とすることが好ましい。

【0095】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできるチキソ性付与剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物にチキソ性付与剤を添加することができる。チキソ性付与剤の添加により硬化性組成物の垂れ性が改善される。チキソ性付与剤としては、水添ひまし油、脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、有機酸処理炭酸カルシウム等が挙げられる。チキソ性付与剤は、重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.5~10質量部添加することが好ましい。

【0096】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる上記以外の添加剤成分について説明する。本発明においては、硬化性組成物に空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加することが可能である。これらの化合物を添加することにより、耐候性や砂埃の付着が改善される。これらの化合物は、単独で用いてもよいが併用することがより好ましい。空気酸化硬化性化合物を添加する場合には、その使用量は重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~50質量部、光硬化性化合物を添加する場合には、その使用量は重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~50質量部とすることが好ましい。

【0097】空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等の乾性油、乾性油を変性して得られるアルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらにはこれらの重合体や共重合体の変性物(マレイン化変性、ポイル油変性等)、空気硬化性ポリエステル化合物等が挙げられる。

【0098】光硬化性化合物としては多官能(メタ)ア

クリレートが挙げられ、多官能（メタ）アクリレートとしてはテトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のような多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルを例示することができる。なお、この光硬化性化合物は単量体であり、本発明における重合体（B）とは区別されるものである。

【0099】また、本発明においては、硬化性組成物に加水分解によってトリメチルシラノールを発生する化合物をモジュラス調整剤として添加することもできる。このような化合物を添加することにより、特に2価スズ化合物と1級アミン化合物を硬化促進剤とした場合の硬化物のモジュラスが低減され、かつ表面のべたつきも低減される。トリメチルシラノールを発生する化合物としては、脂肪族アルコール、フェノール等のトリメチルシリルエーテル等が使用でき、アルコールの酸性が強いほど硬化を遅くする効果がある。アルコールの種類を任意に変えることで、硬化性の調整も可能であり、その目的のため複数のアルコールのトリメチルシリルエーテルを同時に使用することもできる。また、ヘキサメチルジシラザン等も使用できる。トリメチルシラノールを発生する化合物を使用する場合の使用量は、重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましい。

【0100】上記の化合物の他、硬化性組成物に、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を添加することができる。顔料を添加することにより硬化性組成物は着色するが、それ以外にも耐候性の向上という効果も期待できる。

【0101】また、特にシーラントとしての意匠性を持たせる目的で、硬化性組成物に対して、その組成物の色と異なる色の微小体を添加することで、花崗岩や御影石のような表面外観を持たせることもできる。さらに、難燃剤、防かび剤、および塗料用途に使用されている艶消し剤等を添加することも可能である。

【0102】以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有する重合体（A）と、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体の重合単位を含み、かつ光硬化性官能基を有する重合体（B）とを必須成分として含むものである。本発明の硬化性組成物の硬化物は柔軟性および耐候性が非常に優れるため、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤等として使用可能であり、特に、屋外で長期間風雨や太陽光等に晒されるような用途に好適に用いることができる。

【0103】上記のような用途に用いる場合、本発明の硬化性組成物は1液配合または2液配合にすることができる。1液配合とは、重合体（A）および重合体（B）に硬化促進剤を添加した1成分形で、湿分を遮断した状態で保管され、使用時には空気中の水分と反応して表面

から硬化する湿気硬化タイプの配合である。一方、2液配合とは、重合体（A）、重合体（B）を主成分とする主剤と、硬化促進剤を主成分とする硬化剤の2成分形で、使用時にはこれらを混練することで反応して硬化する反応硬化タイプの配合である。

【0104】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例、実施例および比較例において、部とは質量部を意味する。また、MnおよびMw/Mnは上述のとおりGPCにより求められたものである。

【0105】（製造例1-1）ジプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた、Mnが16000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレンジオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン（以下、「P1」という。）を得た。

【0106】（製造例1-2）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた、Mnが17000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1-1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物にに対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン（以下、「P2」という。）を得た。

【0107】（製造例1-3）プロピレングリコールを開始剤とし、水酸化カリウム触媒を用いて得られたMnが3000のポリオキシプロピレンジオール、およびグリセリンを開始剤とし、水酸化カリウム触媒を用いて得られたMnが3000のポリオキシプロピレントリオールを質量比で84/16の割合で混合したポリオキシプロピレンポリオールに、水酸化ナトリウムを添加して加熱攪拌下に反応させた後、プロモクロロメタンと反応させて高分子量化を行った。得られた重合体のMnは18000、Mw/Mnは2.1であった。続いて塩化アリルを反応させて、揮発物質を除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。これにヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシ

リル基を有するポリオキシプロピレン（以下、「P3」という。）を得た。

【0108】（製造例2-1）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、メタクリル酸メチル29.9g、アクリル酸ブチル0.50g、メタクリル酸オクタデシル7.8g、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）0.91g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.80gの混合物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのキシレン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（以下、「BHT」という。）0.4g、2-エチルヘキサン酸スズ（日本化学産業製、ニッカオクチックス、）0.4g、メタクリル酸（2-イソシアネートエチル）1.2gを添加し、40℃に保ちながら攪拌下で24時間反応させて、光硬化性官能基を有するアクリル共重合体のキシレン溶液を得た。これに120gのP1を加え、30分間攪拌混合した後、50℃減圧下でキシレンを留去して、重合体（以下、「Pa」という。）を得た。

【0109】（製造例2-2）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、メタクリル酸メチル1.5g、アクリル酸ブチル28.8g、メタクリル酸オクタデシル7.7g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）0.09g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.76gの混合物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのキシレン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にBHT0.4g、2-エチルヘキサン酸スズ（日本化学産業製、ニッカオクチックス）0.4g、イソホロンジイソシアネートとメタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）の1:1の付加体（香川ケミカル社製、VI-2、）0.26gを添加し、80℃に保ちながら攪拌下で10時間反応させて、光硬化性官能基を有するアクリル共重合体のキシレン溶液を得た。これに120gのP2を加え、30分間攪拌混合した後、50℃減圧下でキシレンを留去して、重合体（以下、「Pb」という。）を得た。

【0110】（製造例2-3）20gのP2を攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン40gを加えて希釈し、この混合物を100℃に加熱しながら均一に混合した。これに、メタクリル酸メチル17.2g、アクリル酸ブチル22.0g、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）

0.79gの混合物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にBHT0.4g、2-エチルヘキサン酸スズ0.4g、メタクリル酸（2-イソシアネートエチル）1.0gを添加し、40℃に保ちながら攪拌下で24時間反応させて、光硬化性官能基を有するアクリル共重合体のトルエン溶液を得た。これに120gのP2を加え、30分間攪拌混合した後、80℃減圧下でトルエンを留去して重合体（以下、「Pc」という。）を得た。

【0111】（製造例2-4）20gのP3を攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン40gを加えて希釈し、この混合物を100℃に加熱しながら均一に混合した。これに、メタクリル酸メチル3.4g、アクリル酸ブチル17.3g、メタクリル酸オクタデシル11.5g、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）0.79g、スチレン7.0gの混合物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にBHT0.4g、2-エチルヘキサン酸スズ0.4g、イソホロンジイソシアネートとメタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）の1:1の付加体（香川ケミカル社製、VI-2、）2.3gを添加し、80℃に保ちながら攪拌下で24時間反応させて、光硬化性官能基を有するアクリル共重合体のトルエン溶液を得た。これに120gのP3を加え、30分間攪拌混合した後、80℃減圧下でトルエンを留去して比較例として重合体（以下、「Pd」という。）を得た。

【0112】（製造例2-5）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、メタクリル酸メチル29.2g、アクリル酸ブチル0.48g、メタクリル酸オクタデシル7.6g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.9g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.78gの混合物に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液に120gのP1を加え、30分間攪拌混合した後、100℃減圧下でキシレンを留去して、重合体（以下、「Pe」という。）を得た。

【0113】（製造例2-6）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、

10

20

30

40

50

メタクリル酸メチル1.5g、アクリル酸ブチル2.8.7g、メタクリル酸オクタデシル7.7g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.19g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.76gの混合物に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で撹拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱撹拌した。得られた共重合体のキシレン溶液に120gのP2を加え、30分間撹拌混合した後、100℃減圧下でキシレンを留去して比較例として重合体（以下、「Pf」という。）を得た。

【0114】（製造例3-1）グリセリンを開始剤とし、水酸化カリウム触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた、Mnが5000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1-1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリオキシプロピレン（以下、「L1」という。）を得た。

【0115】（製造例3-2）プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、Mnが3000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロ

ピレンジオールを得た後、精製した（以下、「L2」という。）。

【0116】（実施例1）100部のPaに対し、老化防止剤（アデカスタブLA62、アデカスタブLA63、チヌビン327、イルガノックス1010）、チキソ性付与剤（ディスパロン#6500）を表1に記載の部混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤（ネオライトSP-T、ホワイトンSB、KR380）を表1に記載の部添加して混合し、さらに可塑剤（DOP、L1、L2）および脱水剤（VTMS、TES）を表1に記載の質量部添加して混合した。さらに接着性付与剤（シラン化合物1~3）、硬化触媒（DBTBAA）を表1に記載の部添加して混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーラント用カートリッジに充填して、硬化性組成物を得た。なお、表1において硬化性組成物の構成原料に略称を用いたものには\*および数字を付し、その詳細を表5に示した。

【0117】（実施例2~4、比較例1~3）表1に示す原料および組成（質量比）で、実施例1の製造方法と同様にして、実施例2~4および比較例1~3の硬化性組成物を作製した。

【0118】

【表1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
配合 重合体	Pa	100	—	—	—	—	—	—
	Pb	—	100	—	—	—	—	—
	Pc	—	—	100	—	—	—	—
	Pd	—	—	—	100	—	—	—
	Pe	—	—	—	—	100	—	—
	Pf	—	—	—	—	—	100	—
	P1	—	—	—	—	—	—	100
充填剤	ネオライトSP-T <sup>1</sup>	75	75	75	75	75	75	75
	ホワイトンSB <sup>2</sup>	75	75	75	75	75	75	75
	KR380 <sup>3</sup>	20	20	20	20	20	20	20
可塑剤	DOP <sup>4</sup>	40	—	—	40	40	—	40
	L1	—	40	—	—	—	40	—
	L2	—	—	40	—	—	—	—
チキソ性付与剤	ディスバロン#6500 <sup>5</sup>	3	3	3	3	3	3	3
接着性付与剤	シラン化合物1 <sup>6</sup>	1	2	—	—	1	2	1
	シラン化合物2 <sup>7</sup>	—	—	2	2	—	—	—
	シラン化合物3 <sup>8</sup>	1	—	1	1	1	—	1
脱水剤	VTMS <sup>9</sup>	3	—	3	—	3	—	3
	TES <sup>10</sup>	—	3	—	3	—	3	—
老化防止剤	アデカスタブLA62 <sup>11</sup>	1	0.5	—	1	1	0.5	1
	アデカスタブLA63 <sup>12</sup>	—	0.5	1	—	—	0.5	—
	チヌピン327 <sup>13</sup>	1	1	1	1	1	1	1
	イルガノックス1010 <sup>14</sup>	1	1	1	1	1	1	1
硬化触媒	DBTBAA <sup>15</sup>	1	—	—	1	1	—	1
	DBTO/AA <sup>16</sup>	—	1	—	—	—	1	—
	DBTDL <sup>17</sup>	—	—	1	—	—	—	—

【0119】実施例1～4、比較例1～3で得られた組成物をカートリッジガンを用いてカートリッジから押し出して、厚さ5mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で65%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ5mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500時間後および1000時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：クラックが認められない、△：若干薄いクラックが認められる、×：はっきりとしたクラックが認められる、とした。

【0120】次に、実施例1～4、比較例1～3で得られた組成物を、JIS A5758に準拠した被着体にアルミニウム板を用いてH型試験体を作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い、50%モジュラス(M50)を測定した。次に、実施例1～4、比較例1～3で得られた組成物から得られたM50を、P1を用いた比較例3のM50で

除してM50/M50(P1)を求めた。

【0121】上記試験の結果を以下の表2にまとめて示す。重合体(B)成分を含有しない比較例3で得られた硬化性組成物は、曝露時間500～1000時間の間でクラックが発生したのに対して、実施例1～4で得られた硬化性組成物の硬化物は、曝露時間が1000時間を経過した時点でも全くクラックが認められなかった。比較例1～2で得られた硬化性組成物の硬化物も、曝露時間が1000時間を経過した時点でクラックが認められなかったものの、M50/M50(P1)の数値が1.4～1.5であることから明らかなように硬化物のモジュラスが高くシーラント用途には不適であった。これに対して、実施例1～4のM50/M50(P1)の数値はほぼ1であり、実施例1～4で得られた硬化性組成物の硬化物は柔軟で、シーラント用途に非常に適することがわかった。

【0122】

【表2】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
試験の結果	耐候性(5mm厚)	500時間	○	○	○	○	○	○
		1000時間	○	○	○	○	○	×
M50/M50(P1)		1.0	1.1	1.1	1.0	1.4	1.5	1

【0123】(実施例5)100部のPaに対し、モジュラス調整剤(TMP-TMS、2-EHOTMS、PhOTMS、HMDS)、空気硬化性化合物(桐油)、チキソ性付与剤(ディスパロン#305)を表3に記載の部添加して混合した後、さらに充填剤(ネオライトSP-T、ホワイトンSB、中空体1~4)、可塑剤(DOP、サンソサイザー、L1、L2)、接着性付与剤(エピコート828)、光硬化性化合物(アロニクスM309)、老化防止剤(アデカスタブLA62、アデカスタブLA63、チヌビン327、イルガノックス1010)を表3に記載の部添加して均一に混合し、これを主剤とした。他方、2-エチルヘキサン酸スズとラウリルアミンを質量比で3対1の割合で混合・反応させた硬\*

\*化触媒(ST/LA)、可塑剤(DOP)、充填剤(ホワイトンSB、ASP-170)を表3に記載の質量部混合し、これを硬化剤とした。なお、表3において硬化性組成物の原料に略称を用いたものには\*および数字を付し、その詳細を表5に示した。

【0124】(実施例6~8、比較例4~6)表3に示す原料および組成(質量比)で、実施例5の主剤の製造方法と同様にして、実施例6~8および比較例4~6の主剤を作製した。また、実施例5と同様にして実施例6~8および比較例4~6用の硬化剤を作製した。

【0125】

【表3】

		実施例				比較例		
		5	6	7	8	4	5	6
主剤 重合体	Pa	100	—	—	—	—	—	—
	Pb	—	100	—	—	—	—	—
	Pc	—	—	100	—	—	—	—
	Pd	—	—	—	100	—	—	—
	Pe	—	—	—	—	100	—	—
	Pf	—	—	—	—	—	100	—
	P2	—	—	—	—	—	—	100
充填剤	ネオライトSP-T <sup>*1</sup>	120	120	120	120	120	120	120
	ホワイトンSB <sup>*2</sup>	20	20	20	20	20	20	20
	中空体1 <sup>*18</sup>	1	—	—	—	1	—	1
	中空体2 <sup>*19</sup>	—	1	—	—	—	1	—
	中空体3 <sup>*20</sup>	—	—	1	—	—	—	—
	中空体4 <sup>*21</sup>	—	—	—	1	—	—	—
可塑剤	DOP <sup>*4</sup>	30	50	—	—	30	50	50
	サンソサイザー <sup>*22</sup>	20	—	—	—	20	—	—
	L1	—	—	50	—	—	—	—
	L2	—	—	—	50	—	—	—
チキソ性付与剤	ディスパロン#305 <sup>*23</sup>	3	3	3	3	3	3	3
モジュラス調整剤	TMP-TMS <sup>*24</sup>	0.7	—	—	0.4	0.7	—	—
	2-EHOTMS <sup>*25</sup>	—	1.3	—	—	—	1.3	1.3
	PhOTMS <sup>*26</sup>	—	—	—	0.4	—	—	—
	HMDS <sup>*27</sup>	—	—	0.5	—	—	—	—
空気硬化性化合物	桐油	6	3	—	3	6	3	3
光硬化性化合物	アロニクスM309 <sup>*28</sup>	—	3	6	3	—	3	3
接着性付与剤	エピコート828 <sup>*29</sup>	5	5	5	5	5	5	5
老化防止剤	アデカスタブLA62 <sup>*11</sup>	0.5	1	—	1	0.5	1	1
	アデカスタブLA63 <sup>*12</sup>	0.5	—	1	—	0.5	—	—
	チヌビン327 <sup>*13</sup>	1	1	1	1	1	1	1
	イルガノックス1010 <sup>*14</sup>	1	1	1	1	1	1	1
硬化剤 硬化触媒	ST/LA <sup>*30</sup>	3	3	3	3	3	3	3
可塑剤	DOP <sup>*4</sup>	7	7	7	7	7	7	7
充填剤	ホワイトンSB <sup>*2</sup>	20	20	20	20	20	20	20
	ASP-170 <sup>*31</sup>	5	5	5	5	5	5	5

【0126】実施例5~8、比較例4~6の主剤および硬化剤をそれぞれ混合して得られた硬化性組成物を用い

て、上記と同様にしてサンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行った。評価基準も

上記と同様である。

【0127】次に、実施例5～8、比較例4～6で得られた組成物を、JIS A5758に準拠し被着体にアルミニウム板を用いてH型試験体を作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い、50%モジュラス(M50)を測定した。次に、実施例5～8、比較例4～6で得られた組成物から得られたM50を、P2を用いた比較例6のM50で除してM50/M50(P2)を求めた。

【0128】この試験の結果を以下の表4にまとめて示す。重合体(B)成分を含有しない比較例6で得られた硬化性組成物は、暴露時間500～1000時間の間でクラックが発生したのに対して、実施例5～8で得られ\*

\*た硬化性組成物の硬化物は、曝露時間が1000時間を経過した時点でも全くクラックが認められなかった。比較例4～5で得られた硬化性組成物の硬化物も、曝露時間が1000時間を経過した時点でクラックが認められなかったものの、M50/M50(P2)の数値が1.4であることから明らかなように硬化物のモジュラスが高くシーラント用途には不適であった。これに対して、実施例5～8のM50/M50(P2)の数値はほぼ1であり、実施例5～8で得られた硬化性組成物の硬化物は柔軟で、シーラント用途に非常に適することがわかった。

【0129】

【表4】

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	4	5	6
試験の 耐候性(5mm厚) 500時間	○	○	○	○	○	○	○
結果 1000時間	○	○	○	○	○	○	×
M50/M50(P2)	1.1	1.1	1.1	1.0	1.4	1.4	1

【0130】

※20※ 【表5】

番号	化学種
*1	脂質炭酸カルシウム(竹原化学工業社製)
*2	重質炭酸カルシウム(白石カルシウム工業社製)
*3	酸化チタン(石原産業社製)
*4	フタル酸ジ2-エチルヘキシル
*5	脂肪族アミド(楠本化成社製)
*6	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
*7	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
*8	γ-グリジジルオキシプロピルトリメトキシシラン
*9	ビニルトリメトキシシラン
*10	テトラエトキシシラン
*11	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
*12	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
*13	ベンゾトリアゾール系光安定剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
*14	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
*15	ジブチルスズビスアセチルアセトナート
*16	ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物
*17	ジブチルスズジラウレート
*18	Q-CEL 520(The PQ corporation)
*19	ユーカーフェノリックマイクロバルーンズ BJO-0930(ユニオンカーバイド社製)
*20	マツモトマイクロスフェア-MFL-100CA(松本油脂製薬社製)
*21	EXPANCEL 461DE(日本ファイブ社製)
*22	4,6-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)
*23	水添ひまし油(楠本化成社製)
*24	トリメチロールプロパンのトリシメチルシリルエーテル
*25	2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン
*26	フェニルオキシトリメチルシラン
*27	ヘキサメチルジシラザン
*28	トリメチロールプロパントリスアクリレート(東亜合成化学工業社製)
*29	ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製)
*30	2-エチルヘキサン酸スズ/ラウリルアミン=3/1の混合・反応物
*31	カオリン(土屋カオリン社製)

【0131】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

柔軟性に優れた硬化物を形成可能であり、その硬化物が長期間に亘る屋外暴露によっても優れた耐候性を発揮す

る硬化性組成物を提供することが可能になる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム (参考)
G 0 3 F	7/012	5 0 1	
	7/038	5 0 1	
	7/075	5 2 1	
(72) 発明者 柏女 浄照		F ターム (参考)	2H025 AA11 AB20 BC81 BD27 BJ10
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地			CB14 CB41
旭硝子株式会社内			4J002 BB20X BG04W BG05W BG06W
			CF11X CG02X CH05X CK02X
			GP03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**